

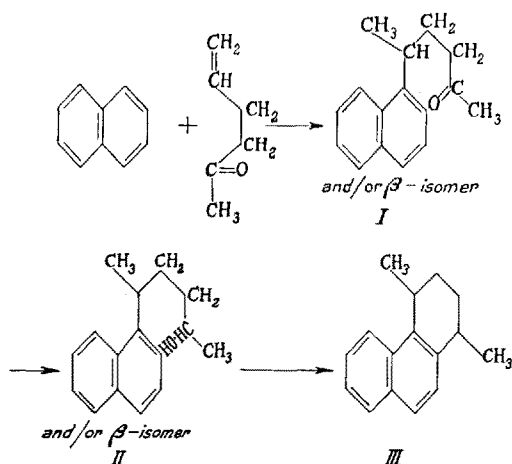
Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

New Syntheses of 1,4-dimethyl-phenanthrene and 9-methyl-phenanthrene

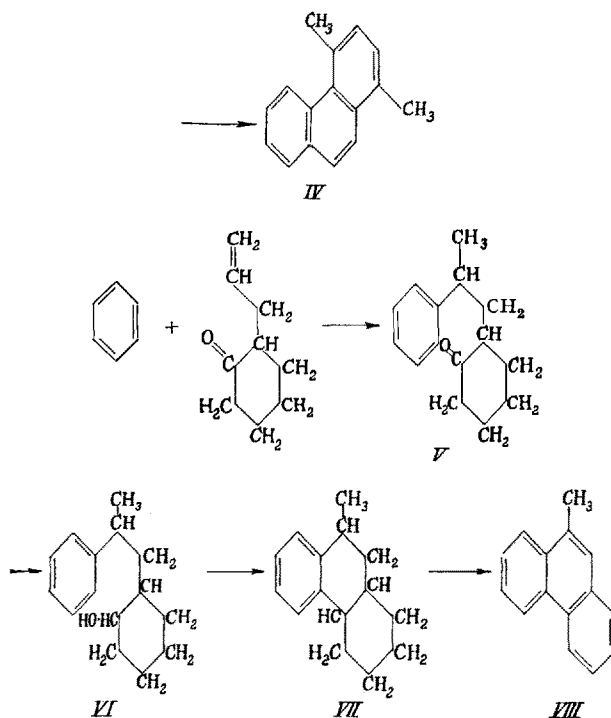
In an earlier communication¹ we reported a neat method for synthesis of 1,4-dimethyl-naphthalene starting from benzene and allylacetone. The present communication records new and practical syntheses of 1,4-dimethyl-phenanthrene and 9-methyl-phenanthrene by a logical extension of the method developed for 1,4-dimethyl-naphthalene. These syntheses are at the same time very convenient, since the previous methods² involve a greater number of steps and are more laborious.

Naphthalene and allylacetone were subjected to aluminium-chloride-catalysed reaction in carbon disulphide solution when 2-(α - or β -naphthyl)-hexan-2-one, I, b. p. 168°/5 mm (semicarbazone, crystallised from dilute alcohol till constant m. p. 166°) was obtained in good yield. Although it would not affect the structure of the final product (1,4-dimethyl-phenanthrene), the proof of the structure of the Friedel-Craft's product (I), and the relative proportions of one or other of the two isomers (α - and β -) are under investigation. Reduction of the ketone (I), to the corresponding alcohol (II), b. p. 174°/5 mm, was effected with aluminium isopropoxide in isopropyl alcohol. This alcohol (II), on treatment with concentrated sulphuric acid was cyclised to 1,4-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-phenanthrene (III), b. p. 150°/4 mm, which was smoothly dehydrogenated by Pd-C (30%) at 280°-290° to 1,4-dimethyl-phenanthrene, m. p. 50-51 (from acetone-alcohol). (Calcd. for C₁₈H₁₄: C, 93.2; H, 6.79; Found: C, 93.25; H, 6.89), picrate (brown-red needles from alcohol) m. p. 143° (Calcd. for C₂₂H₁₇N₃O₇: N, 9.65; Found: N, 9.7).



¹ N. K. BHATTACHARYYA and S. M. MUKHERJI, Science and Culture 16 (8), 374 (1951). Since the publication of this paper we noted a similar synthesis of 1,4-dimethyl-naphthalene by COLOGNE and PICHAT (Bull. Soc. Chim. France, 855 [1949]). This duplication could have easily been avoided by us had it been possible to have earlier access to their publication.

² M. T. BOGERT and Co-workers, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1268 (1937); 60, 319 (1938). - W. E. BACHMANN and R. O. EDGERTON, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2219 (1940).



1,4-Dimethyl-phenanthrene was claimed to have been first synthesised by BARDHAN and SENGUPTA¹, but the validity of the structure of their synthetic product was questioned by BOGERT² and later by BACHMANN³. Our results fully confirm the observations of the American workers. The following comparison of the physical data recorded by different authors for 1,4-dimethyl-phenanthrene and its picrate is revealing:

	Hydrocarbon m. p.	Picrate m. p.
BHATTACHARYYA and MUKHERJI	50-51°	143°
BARDHAN and SENGUPTA ¹	77°	155°
BOGERT and Co-workers ²	50-51°	143.5°
BACHMANN and EDGERTON ³	50-51.5°	143-143.5

By an extension of the above method to 2-allyl-cyclohexanone, a convenient synthesis of 9-methyl-phenanthrene has been achieved in the following way:

¹ J. C. BARDHAN and S. C. SENGUPTA, J. Chem. Soc. 2520 (1932).

² M. T. BOGERT and Co-workers, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1268 (1937); 60, 319 (1938).

³ W. E. BACHMANN and R. O. EDGERTON, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2219 (1940).

⁴ J. C. BARDHAN and S. C. SENGUPTA, J. Chem. Soc. 2520 (1932).

⁵ M. T. BOGERT and Co-workers, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1268 (1937); 60, 319 (1938).

⁶ W. E. BACHMANN and R. O. EDGERTON, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2219 (1940).

2-Allyl-cyclohexanone, b. p. 72°/10 mm, semicarbazone m. p. 171°, Oxime m. p. 71° (lit.¹ m. p. 70–70.5°) was prepared by condensation of allyl bromide and sodium salt of 2-formyl cyclohexanone and subsequent alkaline hydrolysis of the condensation product, b. p. 75°/5 mm. It was then subjected to aluminium chloride-catalysed reaction with benzene at 12–15°C to give 2-(β -methyl- β -phenyl-ethyl)-cyclohexanone (V), b. p. 145–150°/5 mm, semicarbazone m. p. 168° (mixed m. p. with semicarbazone of 2-allyl-cyclohexanone, 152°). The Friedel-Craft's product (V), was reduced with sodium and moist ether to the corresponding carbinol (VI), b. p. 140°/3–4 mm. Cyclisation of (VI) was then effected with concentrated sulphuric acid at 5–10° to give the octahydro-phenanthrene derivative (VII), b. p. 112°/5 mm, which was smoothly dehydrogenated by Pd-C (30%) at 240–290° to 9-methyl-phenanthrene (VIII), m. p. 94° (from alcohol). (Calcd. for $C_{16}H_{15}$: C, 93.76; H, 6.25; Found: C, 93.49; H, 6.15), picrate (from alcohol) m. p. 154° (Calcd. for $C_{21}H_{15}N_3O_7$: N, 9.97; Found: N, 9.63), (lit.² m. p. 91–92° and 154° respectively). Microanalyses by Drs. WEILER and STRAUSS, Oxford, U. K. For Semicarbazone of 2-allyl-cyclohexanone: Calcd. for $C_{10}H_{17}ON_3$: N, 21.53; Found, N: 21.10. For Semicarbazone of 2-(β -methyl- β -phenyl-ethyl)-cyclohexanone: Calcd. for $C_{16}H_{23}ON_3$: N, 15.38; Found: N, 15.00.

N. K. BHATTACHARYYA and S. M. MUKHERJI

Department of Organic Chemistry, Indian Association for the Cultivation of Science, Jadavpur, Calcutta–32, India, June 3, 1951.

Zusammenfassung

Allylazeton reagiert unter den Bedingungen einer milden Friedel-Craftschen Reaktion mit Naphthalin, wobei der Naphthylrest vorzugsweise an die wasserstoffärmere Seite der Allyl-Doppelbindung tritt. Analog reagiert Allyl-cyclohexanon mit Benzol. Die Produkte (I) bzw. (II) lassen sich durch Zyklisation und Dehydrierung in 1,4-Dimethyl-phenanthren (IV) bzw. in 9-Methyl-phenanthren (VIII) überführen.

¹ A. C. COPE and Co-workers, J. Amer. Chem. Soc. 63, 1843 (1941).

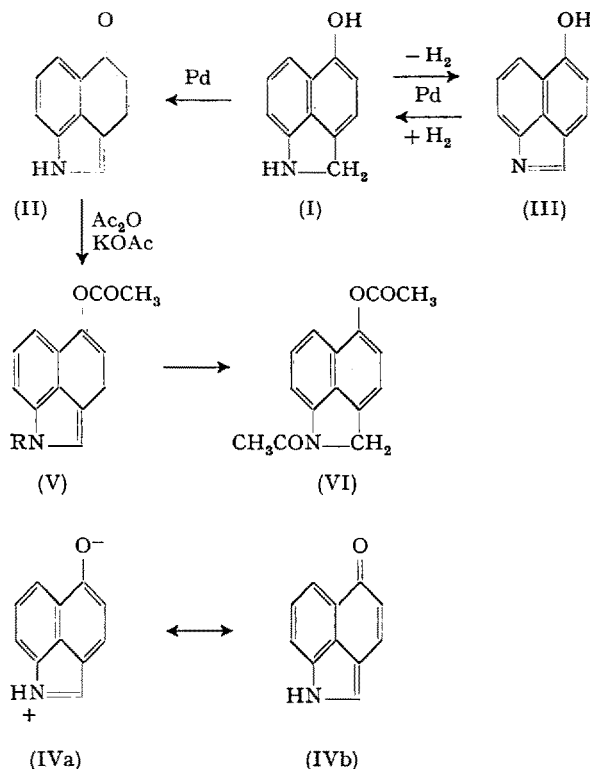
² R. D. HAWORTH and C. R. MAVIN, J. Chem. Soc., 2720 (1932). – C. S. MARVEL *et al.*, J. Amer. Chem. Soc. 62, 2741 (1940).

Isomerisierung und Dehydrierung von 5-Oxy-benz(cd)indolin

Kürzlich wurde mitgeteilt, daß sich 5-Oxy-benz(cd)-indolin (I) in einem siedenden Gemisch von Xylol und Tetralin in Gegenwart eines Palladium-Katalysators in 5-Keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol (II) umlagern läßt¹.

Bei der eingehenden Untersuchung dieser Isomerisierung in unserem Laboratorium zeigte sich, daß die Ausbeute an Keton II, trotz Einhaltung gleicher Reaktionsbedingungen, beträchtlichen Schwankungen unterworfen war (zwischen 50 und 90%). So entstanden jeweils auf Kosten des Ketons II wechselnde Mengen einer gelben Verbindung vom Schmelzpunkt 240–244° (Zersetzung), deren Zusammensetzung $C_{11}H_7ON$ und Löslichkeit in verdünnter HCl und NaOH auf die Struktur eines 5-Oxy-benz(cd)indolenins (III) hinwiesen. Der erste Vertreter dieser Verbindungsklasse, nämlich das 4-Aminoderivat von III, wurde kürzlich von STOLL

und Mitarbeitern¹ beschrieben. Die Struktur III wird durch das Resultat der Hydrierung über Palladium-Norit gestützt, wobei unter Aufnahme von einem Mol Wasserstoff 5-Oxy-benz(cd)indolin (I) zurückgebildet wird. Die Isomerisierung I $\rightarrow$ II ist somit von einer Dehydrierung begleitet.



Es wurde nun gefunden, daß kein Dehydrierungsprodukt III entsteht und daß 5-Keto-1,3,4,5-tetrahydro-benz(cd)indol (II) regelmäßig in Ausbeuten um 90% entsteht, wenn bei der Isomerisierung unter sonst gleichen Bedingungen Wasserstoff durch die Reaktionslösung geleitet wird. Es muß deshalb angenommen werden, daß in einer Wasserstoffatmosphäre Dehydrierung zu III entweder nicht eintritt oder reversibel gestaltet wird. Für größere Ansätze eignet sich eine Modifikation des früher beschriebenen Verfahrens², indem 5-Oxy-benz(cd)indolin (I) unter Einleiten von Wasserstoff allmählich zu einer gerührten Suspension des Katalysators in siedendem Xylol-Tetralin 5:1 eingetragen wird. Das 5-Oxy-benzindolenin (III), welches vermutlich auch als mesomeres Zwitterion IVa $\leftrightarrow$ b auftritt, besitzt beachtliches theoretisches Interesse.

Die Isomerisierung des Naphthalinderivates I zum Indolderivat II über Palladium hat sich als irreversibel erwiesen². Es ist bemerkenswert, daß die Umkehr dieser Reaktion durch Erhitzen des Ketons II mit Azetanhydrid und Kaliumazetat gelingt, wobei das früher beschriebene² N-Azetyl-5-azetoxy-benz(cd)indolin (VI) entsteht. Die umlagernde Spezies ist vermutlich das zunächst gebildete Enolazetat V ($R = H$) des Ketons II, bzw. dessen N-Azetylderivat V ($R = COCH_3$).

Wir werden auf obige Fragen und Reaktionen an anderer Stelle ausführlicher eingehen.

¹ A. STOLL, J. RUTSCHMANN und Th. PETRZILKA, Helv. chim. acta 33, 2257 (1950).

² C. A. GROB und J. VOLTZ, Helv. chim. acta 33, 1796 (1950).

¹ C. A. GROB und J. VOLTZ, Helv. chim. acta 33, 1796 (1950).